DAS SPECTRUM DES CHLORS

VON

J. M. EDER UND E. VALENTA.

(Mit 1 Doppeltafel, 2 Tafeln und 3 Textfiguren.)

(VORGELEGT IN DER SITZUNG VOM 13. APRIL 1899.)

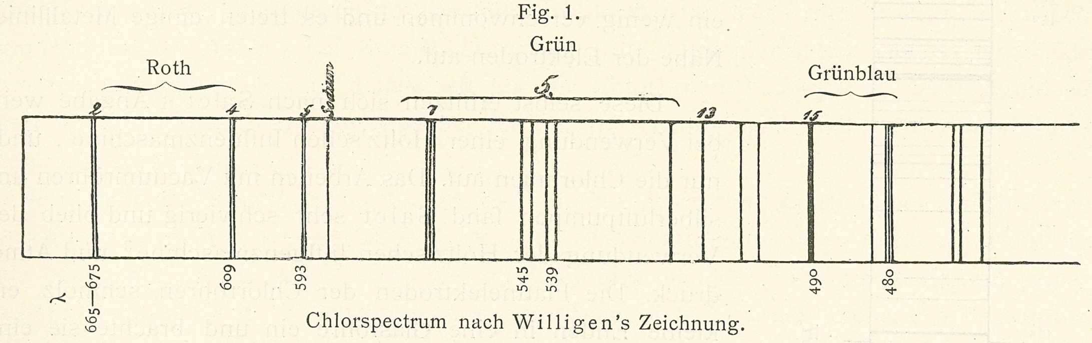
Das Spectrum des Chlors tritt unter mannigfachen Verhältnissen in variablen Formen auf, am vollständigsten beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Plücker'sche Röhren bei vermindertem Gasdrucke, ferners beim Durchschlagen des Flaschenfunkens durch Chlor beim Atmosphärendrucke, sowie bei Einwirkung des elektrischen Funkens auf wässerige Salzsäure oder Chloride (bei kurzem Entladungsfunken). Alle diese Erscheinungen wurden mehrfach beobachtet und qualitativ beschrieben. Die vorliegenden Wellenmessungen dieser Spectralerscheinungen sind jedoch sehr ungenau und erstrecken sich auf einen kleinen Spectralbezirk, und manche der bisher publicirten Zeichnungen der Spectralerscheinungen ist so unsicher orientirt, dass eine Vergleichung der einzelnen vorliegenden Angaben unter sich auch nur annähernd kaum möglich ist.

Unter diesen Verhältnissen und in Anbetracht des Umstandes, dass das ultraviolette Chlorspectrum gänzlich unbekannt ist, unterzogen wir dasselbe einer genauen Untersuchung mittels unseres grossen Gitterspectrographen.[1]

Da die vorhandenen früheren Arbeiten auf unsere Messungen Bezug haben, wollen wir sie in Kürze anführen:

Plücker theilt in seinen Beobachtungen »Über die elektrische Entladung« mit, dass die Spectren von Jod, Brom und Chlor eine merkwürdige Analogie aufweisen;[2] er konnte jedoch das Chlorspectrum wegen seiner kurzen Linien (Absorption durch die Metallelektroden) wohl wahrnehmen, jedoch damals nicht genau zeichnen.

Fig. 1.



Chlorspectrum nach Willigen's Zeichnung.

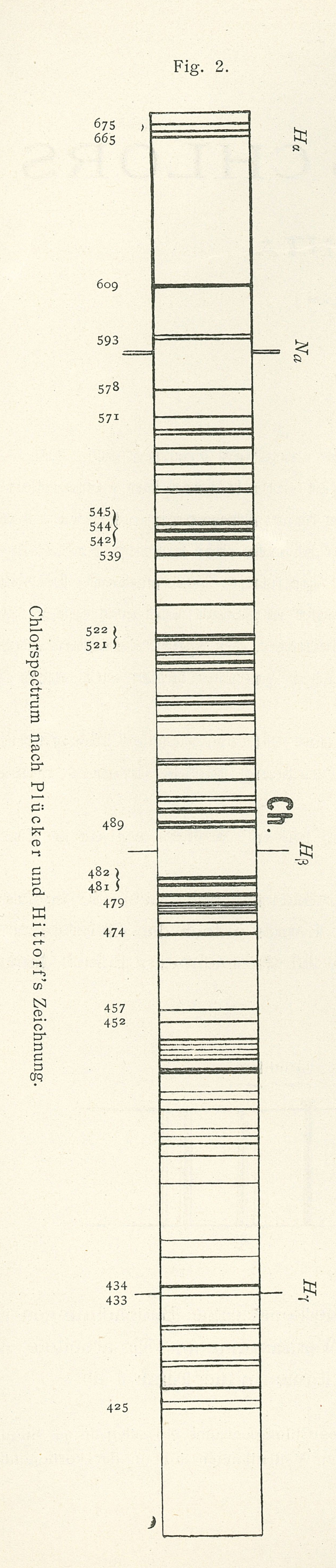
Van der Willigen[3] hatte bessere Erfolge. Er stellte 1858 bemerkenswerthe Beobachtungen im Spectrum des Chlorgases bei Atmosphärendruck oder mässiger Verdünnung an. Er arbeitete mit einem Ruhmkorff und Condensator und bildete die von ihm beobachteten Linien in der Figur 1 ab.

[1] Eine vorläufige Mittheilung über eine von uns vorgenommene Durchmusterung des Chlorspectrums, vorgelegt in der Sitzung vom 17. November 1898, findet sich im Akademie-Anzeiger Nr. XXIV. Die dort mitgetheilten Wellenlängen sind in der vorliegenden Abhandlung durch genauere Werthe ersetzt.

[2] Poggendorff's Annalen für Physik und Chemie, 1858, Bd. 105, p. 83.

[3] Poggendorff's Annalen für Physik und Chemie, 1859, Bd. 106, p. 610.

Fig. 2.



Chlorspectrum nach Plücker und Hittorf's Zeichnung.

Hiebei ist als Leitlinie die gelbe Natriumlinie (»Sodium«) eingezeichnet. Links von derselben befindet sich der rothe Theil, rechts der grüne und der grünblaue; Blau und Violett konnte Willigen wegen zu geringer Helligkeit seiner Spectren nicht beobachten.

Willigen's Zeichnung ist wenig genau; immerhin erkennt man aber an derselben das allgemeine Aussehen des Chlorspectrums in Spectroskopen von sehr kleiner Dispersion ziemlich gut. Wir setzten unter die betreffenden Linien die denselben nach unserer Ansicht zukommenden Wellenlängen, insoweit die Willigen'sche Skizze die Orientirung ermöglichte.

Später kam Plücker in Gemeinschaft mit Hittorf nochmals auf das Spectrum des Chlors zurück.[1] Sie erhielten beim Durchschlagen des Funkens eines kräftigen Ruhmkorff'schen Inductoriums stets nur ein Linien-, niemals ein Bandenspectrum, und zwar am besten bei ca. 60 *mm* Druck im Geisslerrohre; sie geben an, dass das Chlorspectrum bei geringerem Drucke allmählich verblasst (ähnlich wie Brom). In einer sorgfältigen Zeichnung (Fig. 2) geben Plücker und Hittorf das Bild des Chlorspectrums, wie sie es mittels eines Prismen-Spektroscopes von verhältnismässig grosser Dispersion sahen.

Die nicht sehr genauen Wellenlängen dieser Linien entnehmen wir »Watts' Index of Spectra« 1889, p. 18, und fügen sie unseren Tabellen vergleichshalber bei. Zu jenen Linien der Plücker-Hittorf'schen Zeichnung, welche wir glaubten sicher indentificiren zu können, setzten wir unsere Wellenlängen des Chlors, so dass dadurch die Zeichnung nunmehr genügend orientirt erscheint.

G. Salet[2] fand, dass das Chlorspectrum beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Chlorgas bei Atmosphärendruck leicht und mit grosser Schärfe erhalten werden kann. Bedient man sich des Ruhmkorff'schen Inductoriums, so werden die Spectrallinien ein wenig verschwommen und es treten einige Metalllinien in der Nähe der Elektroden auf.

Diese selbst erhitzen sich nach Salet's Angabe weit weniger bei Verwendung einer Holtz'schen Influenzmaschine, und es treten nur die Chlorlinien auf. Das Arbeiten mit Vacuumröhren und Quecksilberluftpumpen fand Salet sehr schwierig und blieb deshalb bei Verwendung der Holtz'schen Influenzmaschine[3] und Atmosphärendruck. Die Platinelektroden der Chlorröhren schmolz er bis auf kleine Enden in eine Glasröhre ein und brachte sie einige Milli-

---

1 Philos. Transact. of the Royal Society. London. Bd. 155 (1865), p. 24.

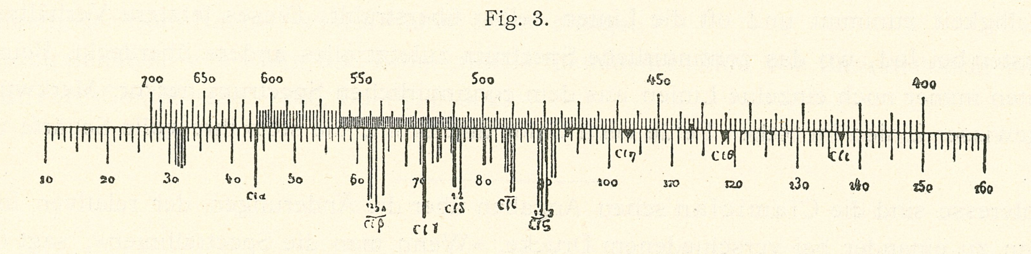
2 Salet, Anual de Chim. et d. Phys. Paris 1873 (IV.), Bd. 28, p. 24.

3 Über den Einfluss der Influenzmaschine bei Einschaltung kleinerer oder grösserer Funkenstrecken auf die Spectralerscheinungen, im Vergleiche mit dem Funkenspectrum Ruhmkorff'scher Inductorien macht Hasselberg, »Das zweite Spectrum des Wasserstoffes«, Mém. de l'acad. de sciences de St. Pétersbourg, sér. III, vol. 33, no. 7, 1882, Bemerkungen.

meter über einander an. Während des Überschlagens des Funkens leitete er Chlorgas durch die Glasröhre und schmolz dann das Rohr zu. Der Funken gab unter diesen Umständen ein helles bläulich-weisses Licht.

Salet bildete in seiner Abhandlung (Les spectres des métalloides, Paris 1872) das erhaltene Chlorspectrum ab, welche Zeichnung aber nicht vollkommen mit einer späteren Zeichnung des Chlorspectrums von demselben Autor übereinstimmt. In seinem Werke »Traité élémentaire de Spectroscopie«, Paris 1888, p. 188 und 216, nahm der genannte Autor offenbar einige Correcturen vor und acceptirte als Darstellung des sichtbaren Chlorspectrums die in Fig. 3 reproducirte Zeichnung. In derselben sind unten Scalentheile

Fig. 3.



Funkenspectrum des Chlors nach Salet's Zeichnung.

seines Spectralapparates, oben Wellenlängen eingetragen, und somit ist die Orientirung möglich. Salet's Angaben beziehen sich auf ein nicht besonders gut definirtes Spectrum des Chlors (Prismenapparat), und die Bestimmungen der Wellenlängen sind ungenau.

Einige Wellenlängenmessungen im Chlorspectrum rühren von Angström her, [1] ferners von Hasselberg, welcher letztere das Chlorspectrum im Anschlusse an Angström's Tabelle der Chlorlinien als Verunreinigung der Gasspectren bei Benützung von Vacuumröhren aus chlorhaltigem Glase nachwies. [2] Wir nahmen die Angaben beider Spectroskopiker behufs Vergleichung in unsere Tabelle auf.

Lecoq de Boisbaudran gibt in seinem Werke »Spectres lumineux« 1874 eine Zeichnung des Spectrums, welches beim Überschlagen des Inductionsfunkens von geringer Länge zwischen Platindrähten und wässeriger Salzsäure auftritt. Er gibt die Wellenlängen einiger Chlorlinien mit $\lambda = 5457$, 5445, 5421, 5390, 5216, 5103, 5079, 4919, 4897, 4817, 4797, 4787, 4775 an. Daneben tauchen noch Platin- und Wasserstofflinien auf.

Eugen Demarcay [3] photographirte dasselbe Spectrum von wässeriger Salzsäure zwischen Platinelektroden (Ruhmkorff-Funken) bei Atmosphärendruck und kurzem Funken mittels eines Glasprismenspectrographen und identificirte in demselben nur die Chlorlinien $\lambda = 4819 \cdot 7$, $4810 \cdot 6$ und $4794 \cdot 7$. Es lassen sich aber auf Grund unserer Analyse des Chlorspectrums noch mehr Chlorlinien im Funken der wässerigen Salzsäure identificiren.

Sehr verdienstvolle Untersuchungen über das Verhalten des Chlorspectrums bei verschiedenem Drucke rühren von Ciamician her, welcher aber leider seine Beobachtungen nur in Form einer auf eine willkürliche Scala bezogenen, nicht genau ausgeführten Zeichnung schildert. Da die Reduction seiner Angaben unter diesen Umständen auf Wellenlängen der Chlorlinien nicht gut möglich ist, so begnügten wir uns, in seine Spectrumszeichnungen die mangelnden Orientirungszahlen der betreffenden Wellenlängen besonders charakteristischer Gruppen einzutragen, und es gelang uns dadurch, diese Tafeln zur Discussion

---

[1] Compt. rend. Bd. 73, p. 369 siehe auch Watts' Index of Spectra, 1889, p. 37.

[2] Hasselberg beobachtete in einer stark evacuirten Geissler'schen Röhre nach längerem Durchschlagen des Funkens das Auftreten von Linien des Chlors, welches Element wahrscheinlich aus dem (chloridhaltigen) Glase in das Vacuumrohr gelangt sein dürfte. (Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg, 1881, p. 405.)

[3] Demarcay, Spectres lumineux, 1895, Paris.

brauchbar zu machen. Wenn auch Ciamician's Zeichnungen nur qualitativen Werth für die Spectralanalyse haben, so sind sie eben in dieser Hinsicht werthvoll, weil sie thatsächlich die Veränderungen des Chlorspectrums bei steigendem Drucke und der verhältnissmässig kleinen Dispersion des Prismenapparates recht gut zur Anschauung bringen. Deshalb reproduciren wir auch die Ciamician'schen Zeichnungen[1] mit unseren nachträglichen Eintragungen der Wellenlängen.

Nach Ciamician (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1878, Bd. 77, Abthlg. II, p. 839) bietet das Spectrum der drei Halogene bei höherem Drucke analoge Eigenthümlichkeiten; die Linien erscheinen verwaschen, auch mitunter etwas dicker, ohne dass man von einer eigentlichen bandartigen Verbreiterung derselben sprechen könnte. Daneben tritt ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf, der mit dem Drucke stark an Helligkeit zunimmt und oft die Linien selbst überstrahlt. Dieses letztere Verhältniss obwaltet am deutlichsten bei Jod, wo das continuirliche Spectrum zuletzt alles andere überdeckt. Beim Chlor und Brom leuchten immer noch einzelne Linien aus dem continuirlichen Spectrum hervor. Merkwürdig ist das Verhalten gewisser Linien im rothen Felde beim Chlor und Brom, die stets ihre volle Schärfe und Feinheit beibehalten.

Von Interesse sind die Ciamician'schen Angaben über die Änderungen der relativen Intensität der Spectrallinien zu einander bei verschiedenem Drucke. »Wenn man die Spectrallinien«, sagt Ciamician, der Halogene untereinander vergleichen will, um die Homologie festzustellen und sich dabei nur der Spectren des verdünnten Dampfes in Geissler'schen Röhren bedient, so ist das mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, da man die Linien nur gruppenweise vergleichen kann, und diese Linien oft bei jedem der drei Elemente so verschiedene Intensitäten haben, dass man im Zweifel sein kann, ob die Homologie wirklich in dem Sinne aufzufassen sei. Diese Unterschiede rühren aber bloss von der Veränderlichkeit der Intensität und Anzahl der Linien mit dem Drucke her. Es lassen sich immer durch entsprechende Änderung der Dichte des Gases oder Dampfes Spectren erhalten, welche die vollkommene Homologie der Linien zeigen. So muss man beim Jod jene Spannung anwenden, die einer gesättigten Joddampfatmosphäre von 50—80° C. gleichkommt, beim Chlor und Brom aber Atmosphärenspannung.

In einer späteren Abhandlung über den Einfluss von Dichte und Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen machte Ciamician (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1878, Bd. 78, Abthlg. II [Juli]) auf die Schwankungen des Chlorspectrums aufmerksam. Er beschreibt dieselben in folgender Weise: In stark evacuirten Chlorröhren erhielt er ein Spectrum (Taf. I, Fig. 2, Nr. 1), wobei A und B Gruppen rother Linien sind, Δ eine Gruppe schwacher Linien im Grün, g, h, i, k und die Doppellinie l die grünen Hauptlinien sind, während E sieben starke, blaue Linien darstellt. Bei 500—600 *mm* ändert sich die Gruppe B (s. Taf. I, Fig. 2, Nr. 2), und es erscheint überdies daselbst ein continuirliches Spectrum, während im Grün einige Linien (namentlich die Doppellinie l) unscharf werden. Das Spectrum des Chlors bei Atmosphärendruck zeigt Nr. 3; es erscheint ein continuirlicher, erleuchteter Hintergrund, und zwei neue, stark verwaschene Streifen (a, b, Taf. I, Fig. 2) treten nebst anderen Banden im Grün auf (an Stelle der früheren Gruppe Δ). Bei weiterer Drucksteigerung von 150—180 *cm* zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen, sondern es werden nur einige Streifen deutlicher und es erfolgt ein unbedeutender Linienzuwachs (Taf. I, Fig. 2, Nr. 4 und 5). Das continuirliche Spectrum wird enorm hell, so dass die Linien a und b beinahe überstrahlt werden. Die Linie c wird sehr verschwommen, weniger die vier Linien der Gruppe C''. Die Linien der Gruppe A' und B' bleiben vollkommen scharf, fast ebenso D'' und E. Einschaltung von Leydenerflaschen bewirkte bei Ciamician's Versuchen dasselbe, wie Vergrösserung der Dichte des Gases.

Es wären noch die Versuche Aubel's über den Einfluss des Magnetismus auf das Chlorspectrum zu erwähnen. Van Aubel brachte die Capillare einer mit Chlorgas gefüllten Plücker'schen Röhre

[1] Diese Zeichnungen liegen in lithographischen Reproductionen vor. Die verschiedenen Chlorspectren (1—5) sind im Originale auf zwei Tafeln vertheilt, und es stimmt der Massstab von 1 und 2 nicht völlig mit jenem von 3—5 überein. Da aber die analogen Gruppen von Ciamician mit Buchstaben bezeichnet wurden, ist die Orientirung trotzdem möglich.

zwischen die cylindrischen Pole eines starken, aufrecht stehenden Elektromagneten, welcher von einem Strome von 25—30 Ampères durchflossen war. Das Spectrum des Chlors (Funken eines Ruhmkorff mit einer Leydenerflasche) veränderte das Aussehen; neue helle Linien traten auf, andere wurden schwächer.[1] Diese Phänomene führt Aubel auf die Änderung des elektrischen Widerstandes durch den Magnet zurück.

Das Absorptionsspectrum des Chlors beobachtete Morren bei Anwendung von 2 Meter langen Röhren.[2] Er bediente sich eines Apparates mit fünf Flintglasprismen und fand zahlreiche Linien vom Roth bis Blau.

Alle diese Reactionen wurden bisher zur praktischen Spectralanalyse nicht benützt, sondern indirecte Erkennungsmethoden zum Nachweise des Chlors vorgeschlagen.[3]

Über Spectralanalyse von Chlor und Brom mittels Flammenreaction von Bariumchlorid siehe Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 1880, Bd. 91, p. 902.[4]

Um zur genauen Kenntniss des Linienspectrums von Chlor zu gelangen, arbeiteten wir mittels eines grossen Rowland'schen Concavgitters und benützten Chlorröhren mit verschiedenem Drucke (10 *mm* bis 100 *mm*). Wir beobachteten, dass die Helligkeit der Capillare im Plücker'schen, mit Chlor gefüllten Rohre bei ungefähr 50—100 *mm* Druck am grössten ist, jedoch die Linien schon sehr starken Verbreiterungserscheinungen unterworfen sind.

Bei ungefähr 30 *mm* Druck (Quecksilbersäule) ist die Helligkeit der Spectralerscheinung noch ansehnlich; das Glimmlicht ist grünlich, die Farbe der Capillaren mehr blau, bei starkem Strome weisslich, die Linien sind mittelmässig verbreitert und die vollkommene Schärfe fehlt den meisten Linien. Bei 10—20 *mm* Druck ist die Helligkeit der Chlorröhren merklich geringer, aber sie genügt noch, um mit Belichtungszeiten von 3 bis 10 Stunden im Gitterspectrographen bei longitudinaler Aufstellung der Rohre wohldefinirte Spectren von vollkommener Schärfe der Linien zu erhalten. Bei 5 *mm* dagegen ist das Licht bereits so schwach, dass wir damit nicht mehr zu Ende exponiren konnten. Bei höherem Drucke als 100 *mm* ist der Widerstand des Chlorgases so gross, dass der Funke nur mehr schwer durchschlägt und die Elektroden einander stark genähert werden müssen.

Kleine Verunreinigungen des Chlors mit Stickstoff sind bei geringerem Gasdrucke störend. Es tritt das Bandenspectrum des Stickstoffes auf. Der Stickstoff scheint mit sinkendem Gasdrucke mehr und mehr die Leitung der Elektricität zu übernehmen und das Stickstoffspectrum zu dominiren (bei 10 *mm* Druck und darunter), während bei höherem Drucke (und gleichbleibendem Mischungsverhältnisse) das Chlorspectrum stark dominirt und das Stickstoffspectrum kaum bemerklich ist. Derartige Beobachtungen dürften für die angewandte Spectralanalyse verwerthbar sein.

Das Arbeiten mit Chlorröhren am Spectrographen ist zeitraubend und mühsam, da es nur in wenigen Fällen gelingt, eine genügend ausexponirte photographische Aufnahme zu erzielen.

---

1 D'Ameida, Journal de Physique, 1898 (III), Bd. 7, p. 308. Auch das Bandenspectrum einer Schwefelröhre wurde im magnetischen Felde verändert und in ein glänzendes Linienspectrum umgewandelt, und nächst der Kathode trat eine grüne Fluorescenz auf. Diese Phänomene verschwanden mit dem Aufhören des Magnetismus. Auch das Spectrum von Chlorsilicium änderte sich unter dem Einflusse des Magnetismus.

2 Compt. rend. de l'acad. de sciences, Bd. 58 (1869), p. 376.

3 H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl. 1889, Bd. I, p. 321.

4 Beim Einführen von Chlorammonium oder Einleiten von Salzsäuregas in die Flamme unter eine bereits darin befindliche Bariumoxydprobe erhält man charakteristische Linien. Lecoq fand, dass diese Linien auch in einem Bariumcarbonatfunkenspectrum auftreten, wenn man die Lösung einer chlorhaltigen Substanz auf das Bariumcarbonat tropft, die Flüssigkeit zum Verdampfen bringt, zur Rothgluth erhitzt und dann den Funken überschlagen lässt. Auf diese Art sollen noch $1/_{3000}$ Milligramm Chlor nachweisbar sein. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Bd. I, 1889, p. 156 und 188.

Als Elektroden bewährten sich Platindrähte am besten, weil sie von völlig wasserfreiem Chlor nur wenig angegriffen werden, so lange die Elektroden nicht ins Glühen kommen. Sobald aber stärkere Ströme die Drähte glühend machen, wird die Chlorabsorption so stark, dass die Röhren in kürzester Zeit unbrauchbar werden, wobei das entstandene Chlorplatin sublimirt (verstäubt) und die Glaswand undurchsichtig macht. Ist aber bei stark evacuirten Chlorröhren der Strom schwach, so ist ihre Helligkeit sehr gering, und man muss daher an der Grenze der zulässigen Stromstärke arbeiten, weshalb man vielen Störungen ausgesetzt ist.

Schaltet man Leydenerflaschen ein, so gehen die Chlorröhren rascher zu Grunde, wir mussten uns daher mit der Analyse der Chlorspectren mittels Inductoriums ohne Leydenerflaschen begnügen.

Röhren mit trockenem Chlorwasserstoff leuchteten bei 5 *mm* Druck am besten, bei 20—30 *mm* schlecht. Der Chlorwasserstoff dissociirt so rasch, dass man das Chlorspectrum nur ganz kurze Zeit beobachten kann, da dasselbe bald vom Spectrum des freiwerdenden Wasserstoffes erdrückt wird.

Wir bestimmten die Wellenlängen der Chlorlinien an dem Spectrum II. Ordnung, bezogen sie auf Rowland's Standards[1] und stellten die Ergebnisse unserer Messungen in den nachfolgenden Tabellen (S. 7) zusammen.

Vergleicht man das Aussehen der Chlorlinien in den Spectren bei verschiedenem Drucke, was an der Hand der Tabellen und unserer heliographischen Abbildungen[2] möglich ist, so ergeben sich verschiedenartig verlaufende Verbreiterungserscheinungen und Variationen in der Helligkeit der Linien. Bei höherem Drucke tritt überdies das continuirliche Spectrum auf, von welchem schon Ciamician sprach.

Das Auftreten eines Bandenspectrums bei Funkenentladung durch Plücker'sche Röhren konnten wir ebensowenig als unsere Vorgänger beobachten.

Es ist bemerkenswerth, dass, wenn auch viele Linien im Chlorspectrum variabel sind, anderseits auch zahlreiche Linien auftreten, welche sehr beständig sind.

Scheinbar ziemlich constant sind im Linienspectrum des Chlors die vier Chlorlinien (Hauptlinien im Gelbgrün) $\lambda = 5457$, 5444, 5423, 5392. Sie finden sich sowohl im stark verdünnten Chlor, als auch bei Atmosphärendruck, sowie im Funken zwischen Salzsäure vor.

Bei Beobachtung mittels Spectroskopen von geringer Dispersion (1—2 Prismen) erscheinen diese Linien fast ungeändert scharf; bei unseren Versuchen mit dem grossen Gitter und Spectrum II. Ordnung erkannten wir aber, dass diese Linien bei geringem Gasdrucke (im Chlorrohre von ca. 10 *mm* Druck) sich in scharfe, feine Triplets und Doublets auflösen lassen (s. unsere Tabellen, ferner Taf. III, Fig. 2). Bei ca. 20—30 *mm* Druck verschwimmen diese Triplets, indem deren schwächste, nur schwer constatirbare Linie sich verbreitert und mit der eng benachbarten Linie zusammenfliesst.[3] Es bleibt ein verschwommenes Doublet übrig (s. Taf. II, Fig. 2), welches bei steigendem Drucke als einfache, etwas verschwommene Linie erscheint. Diese ist weiteren Verbreiterungserscheinungen nicht sehr stark unterworfen, so dass die gelbgrünen Linien des Chlors als charakteristische gelten können.

Ähnliches gilt von den grünen Doppellinien $\lambda = 5221$ und 5218, von den Linien $\lambda = 5103$ und 5078. Die blauen Gruppen $\lambda = 4819$, 4810, 4794, welche Gruppe sich leicht photographiren lässt.

---

1 Wir wählten die Rowland'schen Eisenlinien des Sonnenspectrums (Rowland, A preliminary table of solar spectrum wave-lenghts. Chicago 1898), weil sie ein unter sich vergleichbares, vollkommen geschlossenes Liniensystem darstellen, deren Reduction auf etwaige andere Standards sehr leicht möglich ist.

2 Spectrumphotographien des Chlors wurden von anderer Seite überhaupt noch nicht publicirt.

3 Vom Triplet bei 5457 verschwimmt bei steigendem Drucke zuerst $\lambda = 5457 \cdot 6$ und vereinigt sich mit $\lambda = 5457 \cdot 7$ zu einer nach Roth abschattirten Linie, dann wird 5456 unscharf, und bei starkem Drucke fliessen sie zu einer Linie zusammen.

Im Violett erscheint die Linie $\lambda = 4132$ als Hauptlinie, welche von allen früheren Spectroskopikern allein von Salet bemerkt wurde; im Beginne des Ultraviolett aber ganz besonders die Gruppe um 3860 charakteristisch, welche letztere aber enormen Verbreiterungen bei steigendem Drucke unterworfen ist. Nur bei geringem Gasdrucke (beiläufig 10 *mm*) gelingt es, diese Linien scharf zu erhalten und einige derselben in deutliche Doppellinien aufzulösen. Taf. III, Fig. 3 zeigt die präcise Auflösung der Doppellinie $\lambda = 3851 \cdot 1$ und 3851·2, ferners 3845·8 und 3845·5 (photographische Vergrösserung der Spectrumphotographie). Bei geringer Druckerhöhung (beiläufig 20 *mm*) verbreitern sich diese Linien gegen Roth und verschwimmen ineinander (Taf. III, Fig. 4, oberer Theil), bei stärkerem Druck, ca. 30 *mm*, wächst die Verbreiterung (Taf. II, Fig. 3), und bei beiläufig 50—100 *mm* verbreitern sie sich bandartig, verschieben sich merklich gegen Roth und es tritt ein continuirliches Spectrum auf. (Taf. III, Fig. 4, unterer Theil.)

Es sind wohl die meisten, aber keineswegs alle Linien des Linien-Emissionsspectrums des Chlors diesen Verbreiterungserscheinungen unterworfen. Im Chlorspectrum finden sich einzelne Linien, welche den einseitigen Verbreiterungserscheinungen nach Roth sich entziehen und auch bei steigendem Drucke annähernd ihre Schärfe beibehalten oder sich beiderseits gleichmässig verbreitern und somit ihre Wellenlänge constant erhalten, z. B. die Nebenlinie $\lambda = 3750$ (Taf. III, Fig. 4); da die meisten Chlorlinien auf verschiedenen Druck merklich reagiren, so ändert schon eine geringe Druckdifferenz den Charakter vieler Bezirke des Chlorspectrums, wie bereits Ciamician angab und wie wir dies auf Taf. II, Fig. 2 und Taf. III, Fig. 1 deutlicher darstellen. Das erstere Spectrum wurde mit einem Chlorrohre, welches unter einem Drucke von ca 30 *mm* stand, erhalten, das letztere bei ca. 10 *mm*.

Die Spectrumphotographien bei niedrigem Drucke zeigen nicht nur im Allgemeinen eine grössere Schärfe, sondern weisen auch Intensitätsvarianten und vielleicht einige neue Linien auf.[1] In Anbetracht der grossen Schwierigkeiten, den jeweiligen Druck in den Chlorröhren zu bestimmen, begnügten wir uns mit diesem Hinweise der Veranschaulichung des Phänomens durch photographische Abbildung und der Protokollirung des Messbefundes der von uns untersuchten Spectralbezirke des Chlorspectrums.

Wellenlängen-Messungen im Spectrum des Chlors.

Eder und Valenta							Ältere Beobachtungen			
Chlor 10—20 *mm* Druck			Chlor 30—40 *mm* Druck			Chlor 70—100 *mm* Druck	Salet	Plücker	Thalén	Hasselberg
λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	Bemerkung	λ	λ	λ	λ
					Von uns gesehen, aber nicht gemessen			6758·8		
								6711·1		
							6670 {	6681·4		
								6657·1		
							6110	6093·4	Hauptlinie	
								5937·6		
								5930·5		
								5785·4		
								5714·0		
								5681·1		
			5672·2	1/2				5669·0		
			5635·1	1	verbreitert	stark verbreitert		5635·1		
			5625·5	1/2						
			5623·1	1/2						
			5580·1	1/2				5596·2	5593·5	
			5570·4	1/2				5572·4		
			—	—				5536·4		

[1] Schuster hält die variablen, von Ciamician beobachteten Chlorspectren für mehrere verschiedene übereinander liegende Spectren. (Rep. Brit. Assoc. 1880, p. 269; siehe auch Kaiser, Spectralanalyse, 1883, p. 256.)

Eder und Valenta							Ältere Beobachtungen			
Chlor 10—20 *mm* Druck			Chlor 30—40 *mm* Druck			Chlor 70—100 *mm* Druck	Salet	Plücker	Thalén	Hasselberg
λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	Bemerkung	λ	λ	λ	λ
			—		undeutlich			5529·3	5527·7	
5457·70	½	scharf	5457·70	½	nach Roth verbr.	verschwimmt zu				
5457·28	3	»	5457·30	3	dto.	einem breiten	5460	5456·1	5455·5	5456·7
5456·391	2	»	5456·49	2	dto.	Streifen				
5445·12	1	»	5445·1	1	undeutlich	verschwimmt zu				
5444·412	3	»	5444·52	4	nach Roth verbr.	einem starken	5445	5443·5	5443·5	5443·6
5443·587	5	»	5443·64	6	dto.	Streifen				
5423·703	2	»	5423·7	4	dto.	verschwimmt zu				
5423·441	6	»	5423·4	10	dto.	einem Streifen	5420	5423·5	5423·0	5424·0
5392·300	4	»	5392·3	6	beiderseits verbr.		5390	5391·9	5391·5	5392·4
			—					5362·1	5355·0	
			—					5332·7	5332·0	
			—						5312·5	
			5285·8	½				5284·3	5285·0	5284·7
5221·48	4	»	5221·54	6	stark verbreitert	stark verbreitert	5215	5219·9	5220·0	5219·8
5218·07	3	»	5218·16	8	nach Roth verbr.	dto.		5216·3	5216·5	5216·2
			5193·6	½	undeutlich			5194·6	5205·5	
			5189·74	1	verbreitert			5190·1	5188·0	5188·8
			5176·0	½				5177·1	5174·0	
			5173·4	1	undeutlich			5174·7	5172·0	5172·2
			—					5168·6	5160·0	5160·8
			5162·50	1				5162·8		
			5158·9	½	dto.				5142·0	
			5113·3	1	dto.			5124·2	5112·0	5112·8
5103·18	2	»	5103·18	4	beiderseits verbr.			5106·2	5102·7	5102·4
			5099·36	1	nach Roth verbr.		5097	5101·2	5098·2	5098·2
			5089·6	½	undeutlich					
			5083·59	1						
5078·361	4	»	5078·38	4	nach Roth verbr.		5075	5082·2	5077·0	5077·6
			—					5071·5		
			—					5049·2		
			—						5030·5	
			—						5020·5	
			—					5009·2		
			—					5005·2		
			4995·7	1	verschwommen		5000	4998·7	4994·0	4997·7
			4970·3	1	undeutlich		4975	4973·1	4967·5	4972·4
			4943·1	½				4947·8	4941·0	4945·3
			—					4941·6	4935·0	4937·9
			—					4932·7		
			4927·3	½						
			4924·90	1	verschwommen		4920	4924·4	4923·5	4925·3
4917·870	2	»	4917·84	3	verbreitert		4903	4917·8	4916·5	
4904·905	4	»	4904·85	4	nach Roth verbr.		4895	4900·0	4903·2	4904·4
4896·905	5	»	4896·90	5	dto.				4895·5	4896·9
4819·628	9	»	4819·62	9	beiderseits verbr		4820	4818·7	4817·7	4819·8
4810·194	9	»	4810·19	9	dto.		4810	4809·7	4809·7	4809·7
4794·665	10	»	4794·63	10	dto.		4795	4793·4	4793·0	4793·9
4785·41	½	»	4785·5	1	unscharf					
4781·49	5	»	4781·44	5	ziemlich scharf		4785	4782·3		
4779·06	3	»	4779·07	3	dto.			4778·5	4779·5	4780·8
4771·22	2	»	4771·19	2	verschwommen			4773·6		
4768·80	4	»	4768·76	4	ziemlich scharf		4770	4768·6	4768·0	4769·0
								4767·3		
			4755·9	1	unscharf			4753·1		
4740·505	3	»	4740·52	3	nach Roth verbr.		4740	4736·6	4739·0	4739·7
			—					4700·0	4704·5	
			—						4698·0	
			4661·38	1	ziemlich scharf				4660·0	
			4654·3	1					4648·0	
			4649·1	½				4641·2	4640·0	
			—						4638·0	
			4624·23	3	beiderseits verbr.			4627·3		
			4601·19	4	nach Roth verbr.			4606·2	4608·0	
			—					4595·1	4596·0	
			4585·05	1	unscharf		4575	4589·8	4590·5	
								4581·8		

Eder und Valenta							Ältere Beobachtungen			
Chlor 10—20 *mm* Druck			Chlor 30—40 *mm* Druck			Chlor 70—100 *mm* Druck	Salet	Plücker	Thalén	Hasselberg
λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	Bemerkung	λ	λ	λ	λ
			4572·79	5	stark verbreitert			4571·4		
			4570·16	3				4565·7		
			—					4545·2		
			4537·0	1/2				4536·1		
			4526·44	5	nach Roth verbr.			4525·1	4527·0	
			4519·4	1/2						
			4510·6	1/2						
			4504·50	1/2				4504·8		
			4497·45	1/2				4496·5		
			4491·25	3	beiderseits verbr.					
			4490·16	3	bandartig verbr.			4489·6		
			4475·498	4	ziemlich scharf	nach Roth verbr.				
			4469·569	5	scharf	ziemlich scharf				
4446·348 }	2	scharf	4446·30	2	ziemlich scharf	sehr stark verbr.				
4446·096 }	2	»	4446·10	2	dto.	dto.				
4438·735	4	»	4438·72	2	dto.	stark n. Roth verbr.				
			4417·0	1/2	undeutlich					
4403·210	5	»	4403·22	5	ziemlich scharf	dto.				
4402·672	1		4402·79	4	etwas verbreitert					
			4399·765 }	1	stark verbreitert					
			4399·373 }	2	dto.					
4391·12	1/2		—							
4390·566	3	»	4390·572	3	scharf	scharf				
4389·949	8	»	4389·941	6	dto.	nach Roth verbr.				
4387·730	5	»	4387·791	2						
4380·075	8	»	4380·097	5	ziemlich scharf	ziemlich scharf				
4373·119	6	»	4373·111	8	scharf	beiderseits verbr.				
4371·715	5	»	4371·740	2						
4369·676	6	»	4369·690	6	dto.	scharf				
4363·457	8	»	4363·462	5	dto.	schw. n. Roth verbr.				
4343·822	10	»	4343·82	10	Beginn einer Umkehrungserscheinung		4352	4346·6		
4336·371	5	»	4336·39	5	scharf	scharf		4338·8		
			4333·125	1						
4323·523	6	»	4323·54	4	ziemlich scharf	nach Roth verbr. }	4315	4313·1		
4309·189	3	»	4309·19	4	beiderseits verbr.	beiderseits verbr. }				
4307·593	6	»	4307·627	8	ziemlich scharf	ziemlich scharf				
4304·211	4	»	4304·20	6	dto.	dto.				
4291·861	5	»	4291·884	6	dto.	dto.		4295·0		
4280·615	3	»						4282·1		
4276·628	4	»	4276·719	3	nach Roth verbr.	n. Roth stark verbr.		4278·3		
4270·725	3	»	4270·855	2	dto.	dto.				
4264·740	3	»	4264·769	2	ziemlich scharf	undeutlich				
4261·350	3	»	4261·421	4	verbreitert	sehr verbreitert				
4259·628	4	»	4259·640	5	ziemlich scharf	ziemlich scharf	4260	4259·3		
4253·532	9	»	4253·638	10	nach Roth verbr.	n. Roth sehr verbr.				
4241·435	8	»	4241·474	8	dto.	dto.				
4235·608	3	»	4235·683	4	dto.					
4234·137	5	»	4234·198	5	dto.					
4226·580	7	»	4226·585	4	scharf	scharf				
			4225·139	1						
4209·866	5	»	4209·861	4	dto.					
4208·160	4		4208·209	3	nach Roth verbr.	stark verbreitert				
			4189·379	1	undeutlich					
4158·021	4	»	4158·001	5	verbreitert					
			4149·631	1	undeutlich					
4147·203	4	»	4147·356	5	nach Roth verbr.	nach Roth verbr.				
4133·834	3	»	4133·955	3						
4132·680	8	»	4132·719	9	dto.	dto.	4130			
4130·991	4	»	4131·088	4	dto.					
4130·34	1	undeutlich	4130·304	1	verschwommen	dto.				
			4124·153	1	dto.					
4104·965	4	scharf	—							
			4054·242	2	dto.					
			4040·710	2	dot.					

Eder und Valenta							Ältere Beobachtungen			
Chlor 10—20 *mm* Druck			Chlor 30—40 *mm* Druck			Chlor 70—100 *mm* Druck	Salet	Plücker	Thalén	Hasselberg
λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	Bemerkung	λ	λ	λ	λ
4032·330	5	scharf	4032·368	3	ziemlich scharf					
			3991·625	1	verschwommen					
			3982·060	3	dto.					
			3961·770	2	dto.					
			3955·582	3	dto.					
3917·721	2	»	3917·762	4	ziemlich scharf	nach Roth verbr.				
3916·832	4	»	3916·870	5	dto.	dto.				
3914·055	5	»	3914·105	6	nach Roth verbr.	dto.				
			3884·045	2	verbreitert	dto.				
			3883·454	2	(vielleicht nicht Chlor ?)	scharf				
			3871·537	4	dto.	verbreitert				
			3868·844	6	ziemlich scharf	nach Roth verbr.				
			3866·103	1	dto.					
			3863·726	2	verbreitert					
3861·008	10	»	3861·006	10	scharf	dto.				
			3858·83	1/2						
			3855·738	2	ziemlich scharf	scharf				
			3854·000	4	sehr verbreitert					
			3854·21	1	undeutlich					
			3853·63	1	dto.					
3851·751	(1)	undeutlich	3851·8	1	dto.	nach Roth verbr.;				
3851·531	8	scharf	3851·536	8	ziemlich scharf	in ein Band zu-				
3851·165	10	»	3851·172	10	dto.	sammenfliessend				
			3849·299	2	dto.					
			3848·034	2	dto.					
3845·825	8	»	3845·83	8	dto.					
3845·545	8	»	3845·56	5	dto.	dto.				
3843·390	5	»	3843·398	5	dto.					
			3838·482	3	dto.					
			3836·658	2	dto.					
3833·502	8	»	3833·510	6	nach Roth verbr.	n. Roth stark verbr.				
			3830·962	2	stark verschwom.					
			3829·550	2	dto.					
			3827·802	5						
			3821·850	1						
			3820·404	5						
			3818·577	3						
			3810·215	2	verbreitert					
			3809·697	4						
			3805·384	6						
			3800·105	1						
			3798·991	5	nach Roth verbr.					
			3787·262	1	undeutlich					
			3781·378	5	scharf					
			3774·324	4						
			3773·813	2						
			3769·187	1	dto.					
			3768·228	3	dto.					
			3767·647	4	dto.					
			3750·102	5	dto.	scharf				
			3748·594	2	ziemlich scharf	nach Roth verbr.				
			3743·206	1						
			3726·688	3	dto.	verschwimmt zu				
			3725·912	3	dto.	einem Bande				
			3722·4	1	undeutlich					
			3720·4	1	dto.					
			3707·4	1	dto.					
			3705·5	1	dto.					
			3689·1	1	dto.					
			3683·6	1	dto.					
			3682·1	1	dto.					
			3673·9	1	dto.					
			3668·1	1	dto.					
			3663·948	2	ziemlich scharf					
			3659·913	2	dto.					
			3658·499	3	dto.					

Eder und Valenta							Ältere Beobachtungen			
Chlor 10—20 *mm* Druck			Chlor 30—40 *mm* Druck			Chlor 70—100 *mm* Druck	Salet	Plücker	Thalén	Hasselberg
λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	Bemerkung	λ	λ	λ	λ
			3650·243	4	ziemlich scharf					
			3624·3	1/2	undeutlich					
			3622·7	1/2	dto.					
			3613·9	2	verschwommen					
			3602·2	2	ziemlich scharf	sehr verbreitert				
			3576·211	1						
			3568·08	3	verbreitert					
			3522·04	1/2						
			3509·09	1/2						
			3479·82	1						
			3353·45	5	scharf					
			3333·74	2	dto.					
			3329·14	5	verbreitert					
			3316·83	1/2						
			3315·49	4	dto.					
			3307·90	1	dto.					
			3306·44	3	dto.					
			3276·79	1	undeutlich					

Wien, März 1899.

Photochemisches Laboratorium
der
k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.

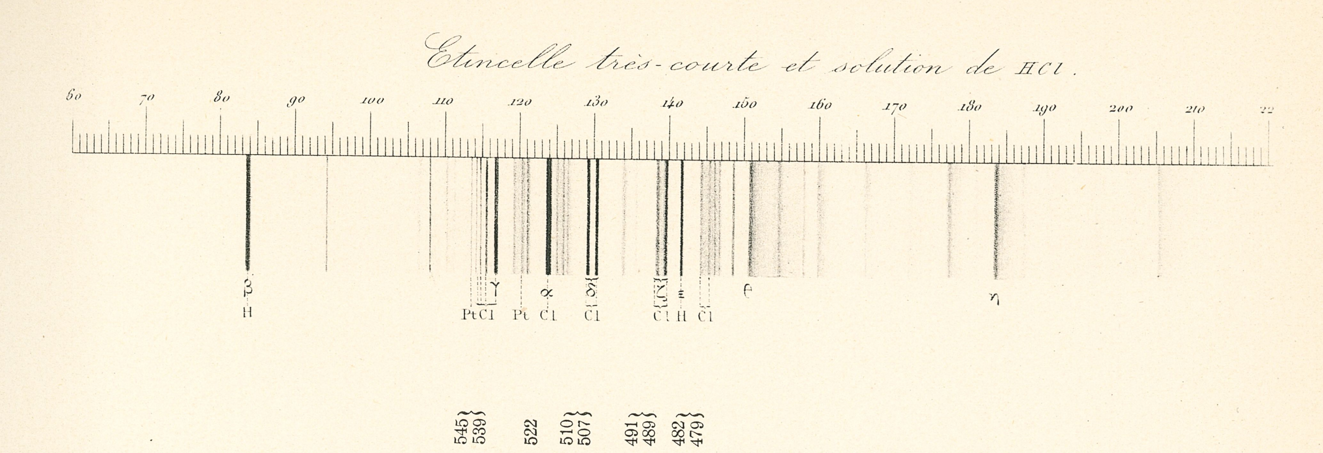


Fig. 1. Zeichnung des zwischen Platinelektroden und Salzsäure entstehenden Funkenspectrums von Lecoq.

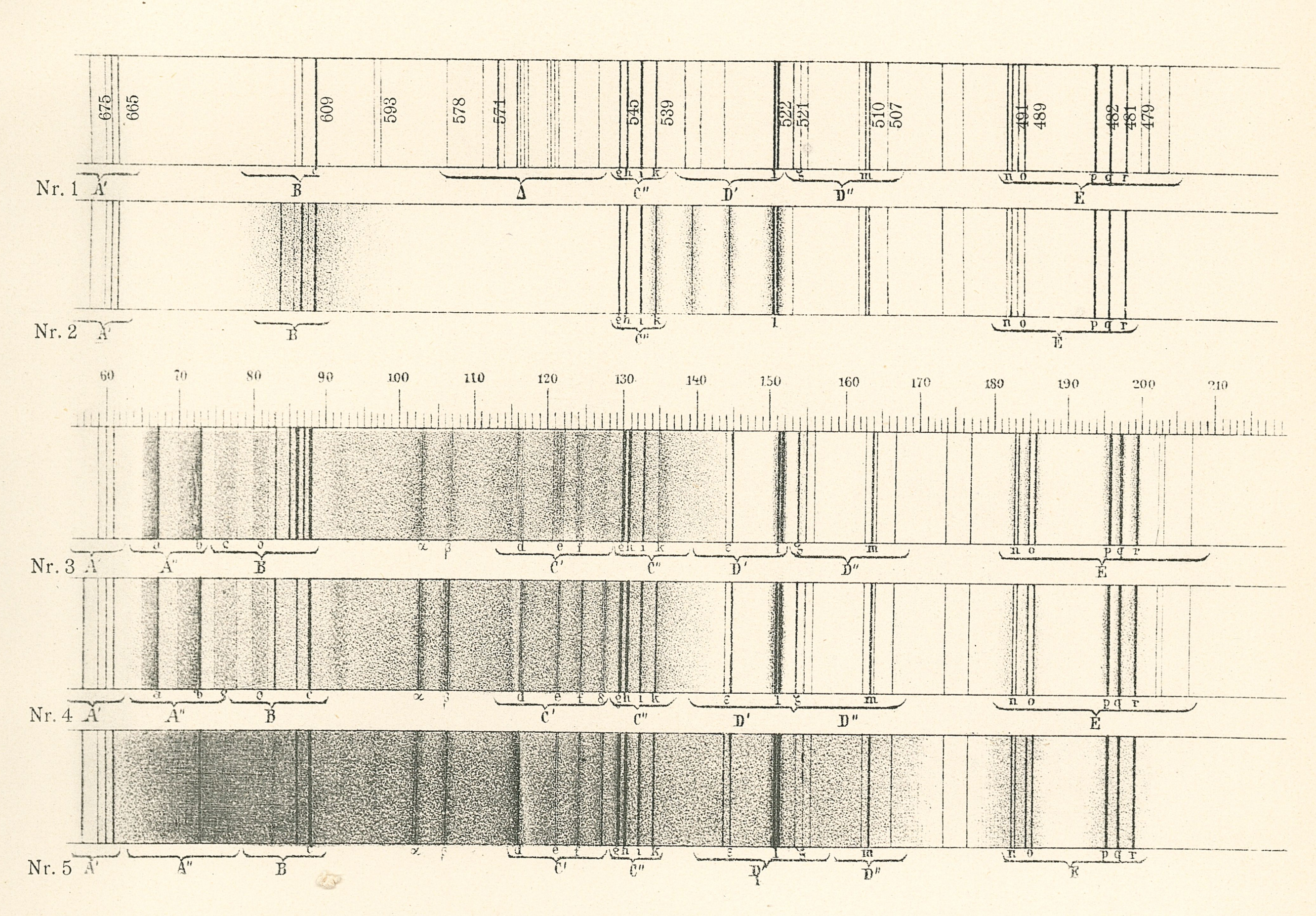


Fig. 2. Zeichnung des Chlorspectrums nach Ciamician:

Nr. 1. Chlorspectrum bei starker Verdünnung.

Nr. 2. Chlorspectrum bei 500 *mm* Druck.

Nr. 3. Bei Atmosphärendruck.

Nr. 4 und Nr. 5 bei 150 *cm* und 180 *cm* Druck.

Lichtdruck der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.

50 5500 50 5400 50 5300 50 5200 50 5100 50 5000 50 4900 50

Fig. 1.

4900 50 4800 50 4700 50 4600 50 4500 50 4400 50 4300 50 4200

Fig. 2.

50 4300 50 4200 50 4100 50 4000 50 3900 50 3800 50 3700 50

Fig. 3.

Spectrumphotographie des Chlor von Eder und Valenta.

Fig. 1 Gelbgrüner Bezirk des Chlorspectrums; Druck circa 40 *mm*. Fig. 2. Grüner bis blauer Theil; Druck circa 80 *mm*. Fig. 3. Blauer bis ultravioletter Theil; Druck circa 30 *mm*.

Heliogravure des k. k. militär-geographischen Institutes.

5700 50 5600 50 5500 50 5400 50 5300 50 5200 50 5100 50

Fig. 1.

50 5000 50 4900 50 4800 50 4700 50 4600 50 4500 50 4400

Fig. 2.

4500 50 4400 50 4300 50 4200 50 4100 50 4000 50 3900 50

Fig. 3.

Spectrumphotographie des Chlor von Eder und Valenta.

Fig. 1 Gelbgrüner Bezirk des Chlorspectrums; Druck circa 40 *mm*. Fig. 2. Grüner bis blauer Theil; Druck circa 80 *mm*. Fig. 3. Blauer bis ultravioletter Theil; Druck circa 30 *mm*.